

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-131747

(43)Date of publication of application : 30.04.2004

---

(51)Int.Cl.

C22C 5/06  
G02F 1/1335  
G02F 1/1343  
// C23C 14/34

---

(21)Application number : 2002-294462

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 08.10.2002

(72)Inventor : SHIMIZU JUICHI

---

**(54) SILVER ALLOY FOR DISPLAY DEVICE, AND DISPLAY DEVICE USING ELECTRODE FILM OR REFLECTION FILM FORMED BY USING THE SILVER ALLOY**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silver alloy which has low electric resistance, is excellent in adhesion with a nonmetallic material and corrosion resistance, also has high reflectivity and high thermal stability, and is suitably used as the electrode film or reflection film of various display devices, and to provide a display device capable of a high definition display by using the silver alloy thin film as the electrode film.

**SOLUTION:** The silver alloy for a display device has a composition consisting essentially of Ag, and comprising 0.001 to 0.1 mass% of one or more kinds of elements selected from the group consisting of Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru and Ni, and the balance inevitable impurities. The silver alloy preferably comprises 0.1 to 5 wt.% of one or more kinds of elements selected from the group consisting of Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn and In as well. The film formed using the silver alloy as a target can be used as the electrode film or reflection film of various display devices.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The silver alloy for display device electrode layers with which the remainder consists of an unescapable impurity 0.001-0.1 mass % Including one or more sorts of elements chosen from the group which uses Ag as a principal component and consists of calcium, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, and nickel.

[Claim 2]

Furthermore, the silver alloy for display device electrode layers according to claim 1 which contains one or more sorts of elements chosen from the group which consists of Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, and In 0.1 to 5% of the weight.

[Claim 3]

The silver alloy for display device electrode layers according to claim 2 chosen from the group which an alloying element becomes from calcium, Sn, Ce, In and Sr, Zn, Ba, Mg and Y, Au, La, Pd and Pr, Cu, Nd, Sn and Sm, In, Eu, Pd and Zr, Au, Cr and In, Zn, W and Ru, Au, Pd and nickel, and the combination of Au and Cu.

[Claim 4]

The display device which has the electrode layer formed using the silver alloy concerning claims 1-3 as a target.

[Claim 5]

The silver alloy for display device reflective film with which the remainder consists of an unescapable impurity 0.001-0.1 mass % Including one or more sorts of elements chosen from the group which uses Ag as a principal component and consists of Y, Pr, Nd, and Sm.

[Claim 6]

Furthermore, the silver alloy for display device reflective film according to claim 5 which contains one or more sorts of elements chosen from the group which consists of Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, and In 0.1 to 5% of the weight.

[Claim 7]

The silver alloy for display device reflective film according to claim 6 chosen from the group which an alloying element becomes from the combination of Y, Au, Pr, Cu and Nd, and Sn, Sm and In.

[Claim 8]

The display device which has the reflective film formed using the silver alloy concerning claims 1 or 2 as a target.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the silver alloy used for various display devices, such as a liquid crystal display, and the display device using the thin film of this silver alloy as an electrode layer or reflective film.

[0002]

[Description of the Prior Art]

In various display devices, such as a liquid crystal display, a plasma display panel (PDP), and an organic electroluminescence (EL) display, since the circuit of a display device is constituted, the electrode layer is used. Moreover, in the reflective mold liquid crystal display, in order to secure the brightness of a display, the reflective film is used. The metal thin film formed mainly using means, such as the sputtering method, is used for these film, and the thin film of pure aluminum or aluminum alloy has mainly been used conventionally.

[0003]

In recent years, the more highly minute and bright display has been required of a display device. Therefore, the electrode layer with the low electric resistance which can constitute an electrical circuit from narrow Rhine width of face is called for. Moreover, in order to raise the brightness of a display, the reflective film of a high reflection factor is also called for. Ag is a metal with the lowest electric resistance, and the reflection factor in a light region is the highest metal, and it is the optimal ingredient to the above-mentioned demand.

[0004]

However, since a pure Ag thin film has bad thermal stability and its organization change by heating is large, when detailed electric wiring is formed, it has the problem of being easy to generate faults, such as an open circuit. Moreover, also when it uses for the reflective film, the problem of being easy to generate nonuniformity is in a reflection factor. Furthermore, in the pure Ag thin film, it also has the problem that the adhesion force with a nonmetal material in which the corrosion resistance over sulfuration is low is comparatively low.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention offers the display device in which a high definition display is possible by using a suitable silver alloy being used in view of the point describing above as the electrode layer and reflective film of the various display devices which have low electric resistance and a high reflection factor, and have still higher thermal stability, and this silver alloy thin film as an electrode layer or reflective film.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

In order to attain the above-mentioned purpose, the display device electrode layer silver alloy by this invention has the following presentation. That is, Ag is used as a principal component and the remainder consists of an unescapable impurity 0.001-0.1 mass % Including one or more sorts of elements chosen from the group which consists of calcium, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, and nickel.

[0007]

Furthermore, it is desirable that one or more sorts of elements chosen from the group which consists of Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, and In are included 0.1 to 5% of the weight.

[0008]

The film formed by the magnetron sputtering method can be used as an electrode layer of various display devices, using the above-mentioned silver alloy as a target.

[0009]

On the other hand, the display device reflective film silver alloy by this invention uses Ag as a principal component,

and the remainder consists of an unescapable impurity 0.001-0.1 mass % Including one or more sorts of elements chosen from the group which consists of Y, Pr, Nd, and Sm.

[0010]

Furthermore, it is desirable that one or more sorts of elements chosen from the group which consists of Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, and In are included 0.1 to 5% of the weight.

[0011]

The film formed by the magnetron sputtering method can be used as reflective film of various display devices, using the above-mentioned silver alloy as a target.

[0012]

[Embodiment of the Invention]

Although thermal stability will generally improve if various elements are added to pure Ag, the electric resistance of an alloy rises to coincidence and a reflection factor shows the inclination to fall. Each alloying element below calcium of this invention can obtain desired thermal stability by addition of a minute amount very much, and becomes possible [attaining low electric resistance, a high reflection factor, and high temperature stability to coincidence consequently].

[0013]

Since this fine crystal organization is maintained even if heated while crystal grain in the film at the time of a spatter is made detailed, since the alloy by this invention has high thermal stability, it has the description that an open circuit in electric wiring cannot take place easily.

[0014]

Moreover, since the diameter of a fine crystal grain is obtained by stability also when it uses for the reflective film, it is stabilized and a high reflection factor can be obtained.

[0015]

Furthermore, the effectiveness that a sputtering rate is equalized, consequently membranous thickness is equalized, and a reflection factor is also further equalized with these alloying elements since the diameter of crystal grain in a target is also made detailed is acquired.

[0016]

In this invention, calcium, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, and nickel are alloying elements which have the operation which raises the thermal stability of a silver alloy. Moreover, these elements also have the effectiveness of raising membranous adhesion with some. Since the concentration is too low, if sufficient addition effectiveness cannot be acquired but 0.1 mass % is exceeded conversely, let the addition of these elements be the range of 0.001 - 0.1 mass % for the corrosion resistance of an alloy falling under at 0.001 mass %.

[0017]

In addition, it is desirable to add the following elements in this invention. Zn, Mg, Au, Pd, and Cu are elements which have the effectiveness of raising corrosion resistance, and serve to suppress the corrosion of the film in the environment containing especially S. Moreover, Sn and In are elements which raise membranous adhesion. In addition, since electric resistance will rise if the addition effectiveness is not acquired but 5 mass % is exceeded conversely, since the concentration is too low, because the predominance of the engine performance is lost to low price aluminum film, let the addition of these elements be the range of 0.1 - 5 mass % under at 0.1 mass %.

[0018]

The display device by this invention can attain a high definition display by using these silver alloy thin films as an electrode layer. Moreover, a bright display can also be attained by using as reflective film.

[0019]

In addition, this invention can be equally used also about the presentation of the sputtering target used for formation of a thin film, although the presentation of Ag alloy which constitutes a thin film is specified.

[0020]

[Example]

[Example]

The target used for the trial was produced with dissolution casting which used the vacuum melting furnace, or powder-metallurgy processing using a hotpress. As a raw material, the lump or powder of Ag, calcium, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, nickel, Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, and In which have 99.9 - 99.999% of purity was used.

[0021]

The presentation of the target by this invention used by the trial is shown in Table 1 (examples 1-33). The thin film sample for characterization was formed by the magnetron sputtering method using these targets. It checked by the chemical analysis that the presentation of the formed film was almost equivalent to a target presentation.

[0022]

Membranous electric resistance, a reflection factor, thermal stability, adhesion, and corrosion resistance were evaluated

by the 3000Å film formed on the 10cmx10cm glass substrate. Measurement of electric resistance was measured using the direct-current 4 terminal method, after forming the film with a width of face [ of 50 micrometers ], and a die length of 10mm by photo etching.

[0023]

Measurement of a reflection factor was carried out to a different location of 30 points in one sample using the wavelength of 650nm with the spectrophotometer. The absolute value of a reflection factor was calculated as the average of the measurement result of 30 points. The homogeneity of a reflection factor searched for the difference of the maximum of the measurement result of 30 points, and the minimum value, and it was estimated that homogeneity was good, so that the difference was small.

[0024]

The electric resistance after performing heat treatment for 10 minutes at 500 degrees C was measured about film 50 duty similarly formed about membranous thermal stability, and it was estimated that it was so good that there are few rates which resistance increased by 30% or more.

[0025]

About film 50 duty similarly formed about adhesion, after sticking the Kapton tape, it tore off, and it examined, and it was estimated that it was so good that there are few rates of a sample that the part also caused exfoliation of the film.

[0026]

About corrosion resistance, after holding at a room temperature in ZnS powder for 1 hour, the membranous reflection factor was measured, and it was estimated that corrosion resistance was good, so that the decreasing rate of a reflection factor was small.

[0027]

The evaluation result obtained by the above trial is shown in Table 2. Even if it has a high reflection factor, and it excels also in adhesion and corrosion resistance, respectively and it receives heat from the result with low electric resistance by using the silver alloy by this invention, it turns out that Ag alloy film with which the membranous engine performance cannot fall easily can be obtained.

[0028]

Moreover, the high definition display was obtained in the liquid crystal display using the silver alloy thin film by this invention as an electrode layer. Furthermore, the still brighter display was able to be obtained by using this thin film as reflective film.

[0029]

[The example of a comparison]

pure -- Ag (example 34 of a comparison), and calcium -- 0.2 mass % -- what was added (example 35 of a comparison), the thing (example 36 of a comparison) which did 0.2 mass % addition of Ce, calcium 0.05 mass %, and Mg 6.0 mass % -- the thin film sample for characterization was formed by the magnetron sputtering method by using as a target what was added (example 37 of a comparison), Ce 0.05 mass %, and the thing (example 38 of a comparison) of which In 6.0 mass % addition was done. It checked by the chemical analysis that the presentation of the formed film was almost equivalent to a target presentation. About these, trial and evaluation were performed like the example. The presentation is shown in Table 1 and evaluation is shown in Table 2, respectively.

[0030]

Consequently, in the pure Ag thin film, thermal stability was bad, and was inferior to the homogeneity of a reflection factor, and adhesion with a nonmetal material was still lower. Moreover, what added more calcium or Ce(s) than 0.2 mass % and this invention had low corrosion resistance. Furthermore, although the addition of calcium and Ce was the range of this invention, what added more Mg or In(s) than 6.0 mass % and this invention could not attain low electric resistance, but the reflection factor was also falling.

[0031]

[Table 1]

|     |    | ターゲット組成 (wt%)   |                            |    |
|-----|----|-----------------|----------------------------|----|
|     |    | Ca, Sr, Ba etc. | Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, In | Ag |
| 実施例 | 1  | Ca 0.001        | —                          | 残  |
|     | 2  | Ce 0.01         | —                          | "  |
|     | 3  | Ca 0.05         | —                          | "  |
|     | 4  | Sr 0.05         | —                          | "  |
|     | 5  | Ba 0.05         | —                          | "  |
|     | 6  | Y 0.05          | —                          | "  |
|     | 7  | La 0.05         | —                          | "  |
|     | 8  | Ce 0.05         | —                          | "  |
|     | 9  | Pr 0.05         | —                          | "  |
|     | 10 | Nd 0.05         | —                          | "  |
|     | 11 | Sm 0.05         | —                          | "  |
|     | 12 | Eu 0.05         | —                          | "  |
|     | 13 | Zr 0.05         | —                          | "  |
|     | 14 | Cr 0.05         | —                          | "  |
|     | 15 | W 0.05          | —                          | "  |
|     | 16 | Ru 0.05         | —                          | "  |
|     | 17 | Ni 0.05         | —                          | "  |
|     | 18 | Ca 0.1          | —                          | "  |
|     | 19 | Ce 0.1          | —                          | "  |
|     | 20 | Ca 0.001        | Sn 0.1                     | "  |
|     | 21 | Ce 0.01         | In 0.1                     | "  |
|     | 22 | Sr 0.05         | Zn 1.0                     | "  |
|     | 23 | Ba 0.05         | Mg 1.0                     | "  |
|     | 24 | Y 0.05          | Au 1.0                     | "  |
|     | 25 | La 0.05         | Pd 1.0                     | "  |
|     | 26 | Pr 0.05         | Cu 1.0                     | "  |
|     | 27 | Nd 0.05         | Sn 0.5                     | "  |
|     | 28 | Sm 0.05         | In 1.0                     | "  |
|     | 29 | Eu 0.05         | Pd 2.0                     | "  |
|     | 30 | Zr 0.05         | Au 5.0                     | "  |
|     | 31 | Cr 0.05         | In 0.5 Zn 2.0              | "  |
|     | 32 | W 0.05 Ru 0.05  | Au 1.0 Pd 1.0              | "  |
|     | 33 | Ni 0.1          | Au 2.0 Cu 2.0              | "  |
| 比較例 | 34 | —               | —                          | "  |
|     | 35 | Ca 0.2          | —                          | "  |
|     | 36 | Ce 0.2          | —                          | "  |
|     | 37 | Ca 0.05         | Mg 6.0                     | "  |
|     | 38 | Ce 0.05         | In 6.0                     | "  |

[0032]

[Table 2]

|             |    | 電氣抵抗<br>( $\mu\Omega\text{cm}$ ) | 電氣抵抗<br>熱安定性<br>(%) | 成膜後反射率<br>(%) |     | 熱處理後反射率<br>(%) |      | 密着<br>性<br>(%) | 耐食<br>性<br>( $\Delta\%$ ) |
|-------------|----|----------------------------------|---------------------|---------------|-----|----------------|------|----------------|---------------------------|
|             |    |                                  |                     | 平均值           | 均一性 | 平均值            | 均一性  |                |                           |
| 実<br>施<br>例 | 1  | 1.7                              | 4                   | 97.5          | 1.9 | 97.4           | 2.7  | 4              | 12                        |
|             | 2  | "                                | 0                   | 97.7          | 1.8 | 97.5           | 2.3  | 2              | 11                        |
|             | 3  | 1.8                              | "                   | 97.4          | 1.3 | 97.4           | 1.7  | 0              | 13                        |
|             | 4  | "                                | "                   | 97.3          | 1.1 | 97.4           | 1.8  | "              | "                         |
|             | 5  | "                                | "                   | 97.3          | 1.1 | 97.0           | 2.0  | "              | "                         |
|             | 6  | "                                | "                   | 97.4          | 1.2 | 97.4           | 1.8  | "              | 11                        |
|             | 7  | "                                | "                   | 97.1          | 1.0 | 97.3           | 1.6  | "              | "                         |
|             | 8  | "                                | "                   | 97.4          | 1.0 | 97.2           | 1.6  | "              | "                         |
|             | 9  | "                                | "                   | 97.3          | 1.2 | 97.1           | 1.9  | "              | "                         |
|             | 10 | "                                | "                   | 97.3          | 1.1 | 97.2           | 1.9  | "              | "                         |
|             | 11 | "                                | "                   | 97.5          | 1.0 | 97.4           | 1.7  | "              | "                         |
|             | 12 | "                                | "                   | 97.4          | 1.0 | 97.4           | 1.8  | "              | "                         |
|             | 13 | 2.1                              | "                   | 97.4          | 1.2 | 97.0           | 1.9  | "              | 12                        |
|             | 14 | 2.3                              | "                   | 97.3          | 1.3 | 97.1           | 2.0  | "              | 10                        |
|             | 15 | 2.1                              | "                   | 97.2          | 1.4 | 96.9           | 2.1  | "              | 11                        |
|             | 16 | 2.0                              | "                   | 97.4          | 1.4 | 97.4           | 2.0  | "              | "                         |
|             | 17 | "                                | "                   | 97.1          | 1.3 | 96.9           | 2.1  | "              | 12                        |
|             | 18 | "                                | "                   | 97.0          | 1.0 | 96.8           | 1.3  | "              | 14                        |
|             | 19 | 1.8                              | "                   | 97.2          | 1.0 | 97.3           | 1.4  | "              | 12                        |
|             | 20 | 2.1                              | 2                   | 97.1          | 1.6 | 96.5           | 2.8  | "              | 13                        |
|             | 21 | 1.9                              | 0                   | 97.2          | 1.6 | 96.6           | 2.5  | "              | "                         |
|             | 22 | 2.9                              | "                   | 95.8          | 1.1 | 94.4           | 2.0  | "              | 10                        |
|             | 23 | 3.0                              | "                   | 95.3          | 1.0 | 94.8           | 1.8  | "              | 9                         |
|             | 24 | 2.0                              | "                   | 96.5          | 1.0 | 96.6           | 1.8  | "              | 5                         |
|             | 25 | 2.3                              | "                   | 95.9          | 0.9 | 95.9           | 1.4  | "              | 3                         |
|             | 26 | 2.0                              | "                   | 96.2          | 1.1 | 95.9           | 1.6  | "              | 8                         |
|             | 27 | 3.8                              | "                   | 95.6          | 1.1 | 94.8           | 2.1  | "              | 13                        |
|             | 28 | 3.3                              | "                   | 94.8          | 1.1 | 94.0           | 2.2  | "              | 14                        |
|             | 29 | 2.7                              | "                   | 95.1          | 0.8 | 95.2           | 1.3  | "              | 2                         |
|             | 30 | 3.1                              | "                   | 94.0          | 1.0 | 94.0           | 1.4  | "              | "                         |
|             | 31 | 4.8                              | "                   | 95.0          | 1.2 | 94.0           | 1.9  | "              | 8                         |
|             | 32 | 3.1                              | "                   | 95.8          | 1.0 | 95.8           | 1.5  | "              | 3                         |
|             | 33 | 2.9                              | "                   | 94.9          | 1.1 | 94.7           | 1.7  | "              | 4                         |
| 比<br>較<br>例 | 34 | 1.7                              | 42                  | 97.3          | 4.2 | 97.3           | 10.1 | 12             | 12                        |
|             | 35 | 2.3                              | 0                   | 96.8          | 1.1 | 96.4           | 1.3  | 0              | 25                        |
|             | 36 | 2.1                              | "                   | 97.4          | 1.3 | 97.3           | 1.4  | "              | 21                        |
|             | 37 | 15.2                             | "                   | 85.1          | 1.1 | 84.3           | 1.6  | "              | 4                         |
|             | 38 | 11.0                             | "                   | 86.0          | 1.4 | 79.8           | 2.2  | "              | 14                        |

[0033]

[Effect of the Invention]

As mentioned above, the electrode layer for display devices produced using the silver alloy by this invention has low electric resistance and a high reflection factor, shows still higher thermal stability, is good, and excellent also in corrosion resistance so that clearly. [ of adhesion with a nonmetal material ] Therefore, a high definition and the display device in which a bright display is possible can be offered by using the silver alloy thin film by this invention as an

electrode layer or reflective film.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-131747

(P2004-131747A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

|                            |                 |             |
|----------------------------|-----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I             | テーマコード (参考) |
| C22C 5/06                  | C22C 5/06 Z     | 2H091       |
| G02F 1/1335                | G02F 1/1335 520 | 2H092       |
| G02F 1/1343                | G02F 1/1343     | 4K029       |
| // C23C 14/34              | C23C 14/34 A    |             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-294462 (P2002-294462)  
 (22) 出願日 平成14年10月8日 (2002.10.8)

(71) 出願人 000183303  
 住友金属鉱山株式会社  
 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 (74) 代理人 100084087  
 弁理士 鴨田 朝雄  
 (74) 代理人 100108877  
 弁理士 鴨田 哲彰  
 (72) 発明者 清水 寿一  
 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属  
 鉱山株式会社電子事業本部内  
 Fターム(参考) 2H091 FA14Y FA14Z FC26 GA01 GA02  
 LA30  
 2H092 HA01 MA05 MA17 MA35 NA25  
 PA01 PA12  
 4K029 AA09 BA22 BC03 BC07 BD09  
 CA05 DC04 DC08 DC09 DC39

(54) 【発明の名称】 表示デバイス用銀合金及びこの銀合金を用いて形成した電極膜または反射膜を使用する表示デバイス

## (57) 【要約】

【課題】 低電気抵抗を有し、非金属材料との密着性、耐食性に優れ、かつ、高反射率、高い熱安定性を有する、各種表示デバイスの電極膜または反射膜として用いられるのに好適な銀合金、およびこの銀合金薄膜を電極膜として用いることにより高精細の表示が可能な表示デバイスを提供する。

【解決手段】 本発明による表示デバイス用銀合金は、Agを主成分とし、Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, Niからなる群より選択される1種以上の元素を0.001~0.1質量%含み、残部が不可避不純物からなる。さらに、Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, Inからなる群より選択される1種以上の元素を0.1~5重量%含むことが好ましい。当該銀合金をターゲットとして用いて形成した膜を、各種表示デバイスの電極膜または反射膜として用いることができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

Agを主成分とし、Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, Niからなる群より選択される1種以上の元素を0.001~0.1質量%含み、残部が不可避不純物からなる表示デバイス電極膜用銀合金。

## 【請求項2】

さらに、Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, Inからなる群より選択される1種以上の元素を0.1~5重量%含む請求項1に記載の表示デバイス電極膜用銀合金。

## 【請求項3】

添加元素がCaとSn, CeとIn, SrとZn, BaとMg, YとAu, LaとPd, PrとCu, NdとSn, SmとIn, EuとPd, ZrとAu, CrとInとZn, WとRuとAuとPd, NiとAuとCuの組合せからなる群より選択される請求項2に記載の表示デバイス電極膜用銀合金。

## 【請求項4】

請求項1~3に係る銀合金をターゲットとして用いて形成した電極膜を有する表示デバイス。

## 【請求項5】

Agを主成分とし、Y, Pr, Nd, Smからなる群より選択される1種以上の元素を0.001~0.1質量%含み、残部が不可避不純物からなる表示デバイス反射膜用銀合金。

## 【請求項6】

さらに、Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, Inからなる群より選択される1種以上の元素を0.1~5重量%含む請求項5に記載の表示デバイス反射膜用銀合金。

## 【請求項7】

添加元素がYとAu, PrとCu, NdとSn, SmとInの組合せからなる群より選択される請求項6に記載の表示デバイス反射膜用銀合金。

## 【請求項8】

請求項1または2に係る銀合金をターゲットとして用いて形成した反射膜を有する表示デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイなどの各種表示デバイスに用いられる銀合金およびこの銀合金の薄膜を電極膜や反射膜として用いた表示デバイスに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル(PDP)、有機エレクトロ・ルミネッセンス(EL)ディスプレイなどの各種表示デバイスにおいては、表示デバイスの回路を構成するために電極膜が用いられている。また、反射型液晶ディスプレイなどでは、表示部の明るさを確保するために、反射膜が用いられている。これらの膜には、主としてスパッタリング法などの手段を用いて形成される金属薄膜が用いられており、従来は主として純AlまたはAl合金の薄膜が用いられてきた。

## 【0003】

近年、表示デバイスには、より高精細で明るい表示が要求されてきている。そのため、狭いライン幅で電気回路を構成できる電気抵抗の低い電極膜が求められている。また、表示部の明るさを向上させるために、高反射率の反射膜も求められている。Agは、電気抵抗が最も低い金属で、かつ、可視光域での反射率が最も高い金属であり、上記の要求に対して最適な材料である。

## 【0004】

しかし、純Ag薄膜は、熱安定性が悪く、加熱による組織変化が大きいため、微細電気配

線を形成したときに断線などの不具合が発生しやすいという問題がある。また、反射膜に用いたときも、反射率にムラが発生しやすいという問題がある。さらに、純Ag薄膜には、硫化に対する耐食性が低い、非金属材料との密着力が比較的低いという問題も有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記点に鑑みて、低電気抵抗かつ高反射率を有し、さらに高い熱安定性を有する、各種表示デバイスの電極膜や反射膜として用いられるのに好適な銀合金、およびこの銀合金薄膜を電極膜や反射膜として用いることにより高精細の表示が可能な表示デバイスを提供する。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明による表示デバイス電極膜銀合金は、次の組成を有する。すなわち、Agを主成分とし、Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Zr, Cr, W, Ru, Niからなる群より選択される1種以上の元素を0.001~0.1質量%含み、残部が不可避不純物からなる。

【0007】

さらに、Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, Inからなる群より選択される1種以上の元素を0.1~5重量%含むことが好ましい。

【0008】

上記の銀合金をターゲットとして用い、マグネトロンスパッタリング法により形成した膜を、各種表示デバイスの電極膜として用いることができる。

20

【0009】

一方、本発明による表示デバイス反射膜銀合金は、Agを主成分とし、Y, Pr, Nd, Smからなる群より選択される1種以上の元素を0.001~0.1質量%含み、残部が不可避不純物からなる。

【0010】

さらに、Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, Inからなる群より選択される1種以上の元素を0.1~5重量%含むことが好ましい。

【0011】

上記の銀合金をターゲットとして用い、マグネトロンスパッタリング法により形成した膜を、各種表示デバイスの反射膜として用いることができる。

30

【0012】

【発明の実施の形態】

一般的に、純Agに各種元素を添加すると熱安定性は向上するが、同時に合金の電気抵抗が上昇し、反射率は低下する傾向を示す。本発明のCa以下の各添加元素は、ごく微量の添加で所望の熱安定性を得られるものであり、その結果、低電気抵抗、高反射率、高熱安定性を同時に達成することが可能となる。

【0013】

本発明による合金は、熱安定性が高いために、スパッタ時の膜中の結晶粒が微細化されるとともに、加熱されてもこの微細結晶組織が維持されるため、電気配線中での断線が起きにくいという特徴を有する。

40

【0014】

また、反射膜に用いた場合にも安定に微細結晶粒径が得られるために、安定して高反射率を得ることができる。

【0015】

さらに、これらの添加元素によって、ターゲット中の結晶粒径も微細化されるため、スパッタリングレートが均一化され、その結果、膜の厚さが均一化され、さらに反射率も均一化されるという効果が得られる。

【0016】

50

本発明において、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Zr、Cr、W、Ru、Niは、銀合金の熱安定性を向上させる作用を有する添加元素である。また、これらの元素は、若干ながら膜の密着性を向上させる効果も有する。これらの元素の添加量を0.001~0.1質量%の範囲とするのは、0.001質量%未満ではその濃度が低すぎるため十分な添加効果を得られず、逆に0.1質量%を超えると合金の耐食性が低下するためである。

#### 【0017】

なお、本発明では、以下の元素を添加することが好ましい。Zn、Mg、Au、Pd、Cuは、耐食性を向上させる効果を有する元素であり、特にSを含む環境での膜の腐食を抑える働きをする。また、Sn、Inは、膜の密着性を向上させる元素である。なお、これらの元素の添加量を0.1~5質量%の範囲とするのは、0.1質量%未満ではその濃度が低すぎるため添加効果が得られず、逆に5質量%を超えると電気抵抗が上昇するため、低価格なAl膜に対して性能の優位性がなくなるためである。

#### 【0018】

本発明による表示デバイスは、これらの銀合金薄膜を電極膜として用いることにより、高精細な表示を達成できる。また、反射膜として用いることにより、明るい表示も達成できる。

#### 【0019】

なお、本発明は、薄膜を構成するAg合金の組成を規定したものであるが、薄膜の形成に用いられるスパッタリングターゲットの組成についても同等に用いることができる。

#### 【0020】

##### 【実施例】

##### 【実施例】

試験に用いたターゲットは、真空溶解炉を用いた溶解鑄造法、ないしはホットプレスを用いた粉末冶金法により作製した。原料として、99.9~99.999%の純度を有するAg、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Zr、Cr、W、Ru、Ni、Zn、Mg、Au、Pd、Cu、Sn、Inの塊もしくは粉末を用いた。

#### 【0021】

試験で使用した本発明によるターゲットの組成を表1に示す(実施例1~33)。特性評価用の薄膜試料は、これらのターゲットを用いてマグネトロンスパッタ法により形成した。形成した膜の組成がターゲット組成とほぼ同等であることを化学分析により確認した。

#### 【0022】

膜の電気抵抗、反射率、熱安定性、密着性、耐食性は、10cm×10cmのガラス基板上に形成した3000Åの膜で評価した。電気抵抗の測定は、フォトリソグラフィにより幅50μm、長さ10mmの膜を形成した後、直流4端子法を用いて測定した。

#### 【0023】

反射率の測定は、分光光度計により波長650nmを用いて、1つの試料中の30点の異なる場所に対して実施した。反射率の絶対値は、その30点の測定結果の平均値として求めた。反射率の均一性は、30点の測定結果の最大値と最小値の差を求め、差が小さいほど均一性が良好と評価した。

#### 【0024】

膜の熱安定性については、同様に形成した膜50本分について、500℃で10分間の熱処理を施した後の電気抵抗を測定し、抵抗値が30%以上増加した割合が少ないほど良好と評価した。

#### 【0025】

密着性については、同様に形成した膜50本分について、カプトンテープを貼り付けた後に引き剥がし試験を実施し、一部でも膜の剥離を起こした試料の割合が少ないほど良好と評価した。

#### 【0026】

耐食性については、ZnS粉末中に室温で1時間保持した後、膜の反射率を測定し、反射

率の低下率が小さいほど耐食性が良好と評価した。

【0027】

以上の試験により得られた評価結果を表2に示す。その結果から、本発明による銀合金を用いることにより、低電気抵抗で、高反射率を有し、密着性、耐食性にもそれぞれ優れ、かつ、熱を受けても膜の性能が低下しにくいAg合金膜を得られることがわかる。

【0028】

また、本発明による銀合金薄膜を電極膜として用いた液晶ディスプレイにおいては、高精細な表示が得られた。さらに、この薄膜を反射膜として用いることでさらに明るい表示を得ることができた。

【0029】

10

【比較例】

純Ag（比較例34）、Caを0.2質量%添加したもの（比較例35）、Ceを0.2質量%添加したもの（比較例36）、Ca0.05質量%およびMg6.0質量%添加したもの（比較例37）、Ce0.05質量%およびIn6.0質量%添加したもの（比較例38）をターゲットとして特性評価用の薄膜試料をマグネトロンスパッタ法により形成した。形成した膜の組成がターゲット組成とほぼ同等であることを化学分析により確認した。これらについて、実施例と同様に試験・評価を行った。その組成を表1に、評価を表2にそれぞれ示す。

【0030】

その結果、純Ag薄膜では、熱安定性が悪く、反射率の均一性に劣り、さらに非金属材料との密着性が低かった。また、CaまたはCeを0.2質量%と本発明より多く添加したものは、耐食性が低かった。さらに、CaとCeの添加量は本発明の範囲であるが、MgまたはInを6.0質量%と本発明より多く添加したものは、低電気抵抗を達成できず、反射率も低下していた。

【0031】

【表1】

|     |    | ターゲット組成 (wt%)   |                            |    |
|-----|----|-----------------|----------------------------|----|
|     |    | Ca, Sr, Ba etc. | Zn, Mg, Au, Pd, Cu, Sn, In | Ag |
| 実施例 | 1  | Ca 0.001        | —                          | 残  |
|     | 2  | Ce 0.01         | —                          | "  |
|     | 3  | Ca 0.05         | —                          | "  |
|     | 4  | Sr 0.05         | —                          | "  |
|     | 5  | Ba 0.05         | —                          | "  |
|     | 6  | Y 0.05          | —                          | "  |
|     | 7  | La 0.05         | —                          | "  |
|     | 8  | Ce 0.05         | —                          | "  |
|     | 9  | Pr 0.05         | —                          | "  |
|     | 10 | Nd 0.05         | —                          | "  |
|     | 11 | Sm 0.05         | —                          | "  |
|     | 12 | Eu 0.05         | —                          | "  |
|     | 13 | Zr 0.05         | —                          | "  |
|     | 14 | Cr 0.05         | —                          | "  |
|     | 15 | W 0.05          | —                          | "  |
|     | 16 | Ru 0.05         | —                          | "  |
|     | 17 | Ni 0.05         | —                          | "  |
|     | 18 | Ca 0.1          | —                          | "  |
|     | 19 | Ce 0.1          | —                          | "  |
|     | 20 | Ca 0.001        | Sn 0.1                     | "  |
|     | 21 | Ce 0.01         | In 0.1                     | "  |
|     | 22 | Sr 0.05         | Zn 1.0                     | "  |
|     | 23 | Ba 0.05         | Mg 1.0                     | "  |
|     | 24 | Y 0.05          | Au 1.0                     | "  |
|     | 25 | La 0.05         | Pd 1.0                     | "  |
|     | 26 | Pr 0.05         | Cu 1.0                     | "  |
|     | 27 | Nd 0.05         | Sn 0.5                     | "  |
|     | 28 | Sm 0.05         | In 1.0                     | "  |
|     | 29 | Eu 0.05         | Pd 2.0                     | "  |
|     | 30 | Zr 0.05         | Au 5.0                     | "  |
|     | 31 | Cr 0.05         | In 0.5 Zn 2.0              | "  |
|     | 32 | W 0.05 Ru 0.05  | Au 1.0 Pd 1.0              | "  |
|     | 33 | Ni 0.1          | Au 2.0 Cu 2.0              | "  |
| 比較例 | 34 | —               | —                          | "  |
|     | 35 | Ca 0.2          | —                          | "  |
|     | 36 | Ce 0.2          | —                          | "  |
|     | 37 | Ca 0.05         | Mg 6.0                     | "  |
|     | 38 | Ce 0.05         | In 6.0                     | "  |

10

20

30

40

【0032】

【表2】

|             |    | 電気抵抗<br>( $\mu\Omega\text{cm}$ ) | 電気抵抗<br>熱安定性<br>(%) | 成膜後反射率<br>(%) |     | 熱処理後反射率<br>(%) |      | 密着<br>性<br>(%) | 耐食<br>性<br>(%) |
|-------------|----|----------------------------------|---------------------|---------------|-----|----------------|------|----------------|----------------|
|             |    |                                  |                     | 平均値           | 均一性 | 平均値            | 均一性  |                |                |
| 実<br>施<br>例 | 1  | 1.7                              | 4                   | 97.5          | 1.9 | 97.4           | 2.7  | 4              | 12             |
|             | 2  | "                                | 0                   | 97.7          | 1.8 | 97.5           | 2.3  | 2              | 11             |
|             | 3  | 1.8                              | "                   | 97.4          | 1.3 | 97.4           | 1.7  | 0              | 13             |
|             | 4  | "                                | "                   | 97.3          | 1.1 | 97.4           | 1.8  | "              | "              |
|             | 5  | "                                | "                   | 97.3          | 1.1 | 97.0           | 2.0  | "              | "              |
|             | 6  | "                                | "                   | 97.4          | 1.2 | 97.4           | 1.8  | "              | 11             |
|             | 7  | "                                | "                   | 97.1          | 1.0 | 97.3           | 1.6  | "              | "              |
|             | 8  | "                                | "                   | 97.4          | 1.0 | 97.2           | 1.6  | "              | "              |
|             | 9  | "                                | "                   | 97.3          | 1.2 | 97.1           | 1.9  | "              | "              |
|             | 10 | "                                | "                   | 97.3          | 1.1 | 97.2           | 1.9  | "              | "              |
|             | 11 | "                                | "                   | 97.5          | 1.0 | 97.4           | 1.7  | "              | "              |
|             | 12 | "                                | "                   | 97.4          | 1.0 | 97.4           | 1.8  | "              | "              |
|             | 13 | 2.1                              | "                   | 97.4          | 1.2 | 97.0           | 1.9  | "              | 12             |
|             | 14 | 2.3                              | "                   | 97.3          | 1.3 | 97.1           | 2.0  | "              | 10             |
|             | 15 | 2.1                              | "                   | 97.2          | 1.4 | 96.9           | 2.1  | "              | 11             |
|             | 16 | 2.0                              | "                   | 97.4          | 1.4 | 97.4           | 2.0  | "              | "              |
|             | 17 | "                                | "                   | 97.1          | 1.3 | 96.9           | 2.1  | "              | 12             |
|             | 18 | "                                | "                   | 97.0          | 1.0 | 96.8           | 1.3  | "              | 14             |
|             | 19 | 1.8                              | "                   | 97.2          | 1.0 | 97.3           | 1.4  | "              | 12             |
|             | 20 | 2.1                              | 2                   | 97.1          | 1.6 | 96.5           | 2.8  | "              | 13             |
|             | 21 | 1.9                              | 0                   | 97.2          | 1.6 | 96.6           | 2.5  | "              | "              |
|             | 22 | 2.9                              | "                   | 95.8          | 1.1 | 94.4           | 2.0  | "              | 10             |
|             | 23 | 3.0                              | "                   | 95.3          | 1.0 | 94.8           | 1.8  | "              | 9              |
|             | 24 | 2.0                              | "                   | 96.5          | 1.0 | 96.6           | 1.8  | "              | 5              |
|             | 25 | 2.3                              | "                   | 95.9          | 0.9 | 95.9           | 1.4  | "              | 3              |
|             | 26 | 2.0                              | "                   | 96.2          | 1.1 | 95.9           | 1.6  | "              | 8              |
|             | 27 | 3.8                              | "                   | 95.6          | 1.1 | 94.8           | 2.1  | "              | 13             |
|             | 28 | 3.3                              | "                   | 94.8          | 1.1 | 94.0           | 2.2  | "              | 14             |
|             | 29 | 2.7                              | "                   | 95.1          | 0.8 | 95.2           | 1.3  | "              | 2              |
|             | 30 | 3.1                              | "                   | 94.0          | 1.0 | 94.0           | 1.4  | "              | "              |
|             | 31 | 4.8                              | "                   | 95.0          | 1.2 | 94.0           | 1.9  | "              | 8              |
|             | 32 | 3.1                              | "                   | 95.8          | 1.0 | 95.8           | 1.5  | "              | 3              |
|             | 33 | 2.9                              | "                   | 94.9          | 1.1 | 94.7           | 1.7  | "              | 4              |
| 比<br>較<br>例 | 34 | 1.7                              | 42                  | 97.3          | 4.2 | 97.3           | 10.1 | 12             | 12             |
|             | 35 | 2.3                              | 0                   | 96.8          | 1.1 | 96.4           | 1.3  | 0              | 25             |
|             | 36 | 2.1                              | "                   | 97.4          | 1.3 | 97.3           | 1.4  | "              | 21             |
|             | 37 | 15.2                             | "                   | 85.1          | 1.1 | 84.3           | 1.6  | "              | 4              |
|             | 38 | 11.0                             | "                   | 86.0          | 1.4 | 79.8           | 2.2  | "              | 14             |

【0033】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明による銀合金を用いて作製される表示デバイス用電極膜は、低電気抵抗および高反射率を有し、さらに高い熱安定性を示し、非金属材料との密着性もよく、耐食性にも優れている。よって、本発明による銀合金薄膜を電極膜または反射膜として用いることにより、高精細かつ明るい表示が可能な表示デバイスを提供できる。

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160859

(43)Date of publication of application : 06.06.2003

---

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

C22C 5/06

G11B 7/24

G11B 7/26

---

(21)Application number : 2001-358852

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 26.11.2001

(72)Inventor : MORI AKIRA

---

## (54) SILVER ALLOY SPUTTERING TARGET FOR FORMING REFLECTION COAT ON OPTICAL RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silver alloy sputtering target for forming a reflection coat on an optical recording medium such as optical recording disks (CD-RW and DVD-RAM).

**SOLUTION:** The silver alloy sputtering target for forming the reflection coat on the optical recording medium comprises one or two of In and Sn in amounts of 0.5-15 mass% in total, further one or more of Cr, Co and Ni in amounts of 0.01-5 mass% in total, and the balance Ag. The reflection coat on the optical recording medium formed by sputtering the target hardly changes with time.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-160859  
(P2003-160859A)

(43) 公開日 平成15年6月6日 (2003.6.6)

| (51) Int.Cl.  | 識別記号  | F I           | ターゲット (参考)        |
|---------------|-------|---------------|-------------------|
| C 2 3 C 14/34 |       | C 2 3 C 14/34 | A 4 K 0 2 9       |
| C 2 2 C 5/06  |       | C 2 2 C 5/06  | Z 5 D 0 2 9       |
| G 1 1 B 7/24  | 5 3 8 | G 1 1 B 7/24  | 5 3 8 E 5 D 1 2 1 |
| 7/26          | 5 3 1 | 7/26          | 5 3 1             |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-358852 (P2001-358852)

(22) 出願日 平成13年11月26日 (2001.11.26)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目6番1号

(72) 発明者 森 暁

兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マ  
テリアル株式会社三田工場内

(74) 代理人 100076679

弁理士 富田 和夫 (外1名)

Fターム (参考) 4K029 BA22 BC07 BD00 BD09 CA05

DC04 DC08

5D029 MA13

5D121 AA05 EE03 EE09 EE14

(54) 【発明の名称】 光記録媒体の反射膜形成用銀合金スパッタリングターゲット

(57) 【要約】

【課題】 光記録ディスク (CD-RW, DVD-RAM) などの光記録媒体の反射膜を形成するための銀合金スパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】 InおよびSnの内の1種または2種を合計で0.5~15質量%を含み、さらにCr, Co, Niの内の1種または2種以上を合計で0.01~5質量%を含み、残部がAgである組成の銀合金からなる光記録媒体の反射膜形成用銀合金スパッタリングターゲット、およびそのターゲットをスパッタリングすることにより形成された経時変化の少ない光記録媒体の反射膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】InおよびSnの内の1種または2種を合計で0.5～15質量%を含み、さらにCr、Co、Niの内の1種または2種以上を合計で0.01～5質量%を含み、残部がAgである組成の銀合金からなることを特徴とする光記録媒体の反射膜形成用銀合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】請求項1記載のターゲットをスパッタリングすることにより形成された経時変化の少ない光記録媒体の反射膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、光記録ディスク（CD-RW、DVD-RAM）などの光記録媒体の反射膜を形成するための銀合金スパッタリングターゲットに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、光記録ディスク（CD-RW、DVD-RAM）などの光記録媒体の反射膜としてAg反射膜が使用されており、このAg反射膜は400～830nmの幅広い波長域での反射率が高く、特に他の金属の反射膜にくらべて、青色レーザー光などの短波長のレーザー光に対する反射率が優れているところから広く使用されている。しかし、記録媒体が書き換え可能な相変化形タイプの場合は、反射膜は記録媒体の線速に応じて熱伝導率を容易に制御できることが必要であるが、Ag反射膜は熱伝導率が良すぎるという欠点がある。したがって反射率が高くかつ熱伝導率の低い反射膜が求められており、その反射率が高くかつ熱伝導率の低い反射膜の例としてAgにCu、Mg、Zn、Sn、Bi、In、Ti、Zr、Au、Pd、Ptのうちの1種以上を含むAg合金からなる反射膜が知られており（特開2001-35014号公報参照）、さらにAg-In、Ag-V、Ag-Nbなどの合金からなる反射膜が知られている（特開平6-243509号公報参照）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら従来のAg合金反射膜は、いずれも表面の耐候性が不十分であるところから、時間が経つにつれて反射率が低下し、特に波長の短い青色レーザー光に対する反射率の低下が著しく、短期間に光記録媒体の反射膜としての性能が低下するという問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、経時変化の少ないAg合金反射膜を得るべく研究を行っていたところ、（イ）In：0.5～15質量%を含み、さらにCr、Co、Niの内の1種または2種以上を合計で0.01～5質量%を含み、残部がAgである組成の銀合金からなるターゲットを用いてスパッタリングすることにより得られた銀合金反射膜は、経時変化に

よる反射率の低下が極めて少なくなる、（ロ）Agに含まれるSnはInと同じ作用を有するので、（イ）における銀合金に含まれるInの一部または全部をSnで置換することもできる、という研究結果が得られたのである。

【0005】この発明は、かかる研究結果に基づいて成されたものであって、（1）InおよびSnの内の1種または2種を合計で0.5～15質量%を含み、さらにCr、Co、Niの内の1種または2種以上を合計で0.01～5質量%を含み、残部がAgである組成の銀合金からなる光記録媒体の反射膜形成用銀合金スパッタリングターゲット、（2）前記（1）記載のターゲットをスパッタリングすることにより形成された経時変化の少ない光記録媒体の反射膜、に特徴を有するものである。

【0006】この発明の銀合金反射膜を形成するためのスパッタリングターゲットは、高純度Agを真空または不活性ガス雰囲気中で溶解し、得られた溶湯にInおよび/またはSnを添加してAg合金溶湯を作製し、このAg合金溶湯に、予め作製しておいたCr-Ag母合金、Co-Ag母合金、Ni-Ag母合金を添加して所定の成分組成のAg合金となるように真空または不活性ガス雰囲気中で溶解し、このようにして得られた溶湯を真空または不活性ガス雰囲気中で鑄造してインゴットを作製し、得られたインゴットを熱間加工したのち機械加工することにより製造することができる。

【0007】次に、この発明のAg合金からなるスパッタリングターゲットおよびこのターゲットを用いて形成したAg合金反射膜の成分組成を前記の如く限定した理由を説明する。

【0008】In、Sn：これら成分は、Ag合金反射膜の反射率が経時変化するのを防止する効果があるが、これら成分が0.5質量%未満含んでも十分な耐候性が得られず、一方、15質量%を超えて含有すると、Ag合金反射膜の初期反射率が低下するようになるので好ましくない。したがって、Ag合金反射膜およびこのAg合金反射膜を形成するためのスパッタリングターゲットに含まれるこれら成分の含有量は0.5～15質量%（一層好ましくは5～10質量%）に定めた。

【0009】Cr、Co、Ni：これら成分は、InおよびSnの内の1種または2種を合計で0.5～15質量%を含むAg合金反射膜の耐候性を一層強化して反射率が経時変化するのを防止する成分であるが、これら成分の1種または2種以上を合計で0.01質量%未満含んでも一層の耐候性が得られず、一方、これら成分の1種または2種以上を合計で5質量%を超えて含有すると、耐候性は一層優れたものとなるものの、Ag合金反射膜の初期反射率が低下するようになるので好ましくない。したがって、Ag合金反射膜およびこのAg合金反射膜を形成するためのスパッタリングターゲットに含まれる

これら成分の含有量は0.01～5質量%（一層好ましくは0.5～3質量%）に定めた。

# 【0010】

【発明の実施の形態】原料として、Ag、In、SnをAr雰囲気にて高周波誘導加熱炉により溶解し、得られた溶湯に予めプラズマアーク溶解炉を使用して作製しておいたCr-Ag母合金、Co-Ag母合金、Ni-Ag母合金を添加してAg合金溶湯を作製し、これらAg合金溶湯をAr雰囲気中で铸造することにより直径：100mm、長さ：90mmの寸法を有するインゴットを作製した。このインゴットを輪切り状に切断して直径：100mm、厚さ：30mmの寸法を有する円板を作製し、さらにこの円板を800℃にて熱間圧延することにより厚さ：6mmの寸法を有する圧延板を作製し、これを機械加工することにより直径：200mm、厚さ：5mmの寸法を有し表1～2に示される成分組成を有する本発明銀合金スパッタリングターゲット（以下、本発明ターゲットという）1～23、比較銀合金スパッタリングターゲット（以下、比較ターゲットという）1～6および従来銀合金スパッタリングターゲット（以下、従来ターゲットという）を作製した。

\*【0011】この様にして得られた本発明ターゲット1～23、比較ターゲット1～6および従来ターゲットをそれぞれ厚さ：10mmの無酸素銅製冷却板にIn-Sn共晶はんだを用いてはんだ付けしたのち、通常の直流マグネトロンスパッタリング装置に取り付け、さらに直径：120mm、厚さ：1.2mmの寸法を有するポリカーボネート樹脂板をターゲットと基板の距離が7cmとなるようにセットし、チャンバー内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで真空に引いた後、アルゴンガスをチャンバー内に0.5Paになるまで入れ、直流電力：100Wの条件で40秒間スパッタリングし、膜厚：100nmの反射膜を形成した。

【0012】これら反射膜に、波長が405nmおよび650nmのレーザー光を照射してエリブソメータにより反射率を測定し、その後反射膜を恒温恒湿槽容器（80℃、85%）に200時間保持した後、同様にして波長が405nmおよび650nmのレーザー光を照射してエリブソメータにより反射率を測定し、その結果を表1～2に示すことにより反射膜の耐候性を評価した。

# 【0013】

\*【表1】

| 種別       | 成分組成(質量%) |     |     |     |     |     | 波長：405nmのレーザー光照射による反射膜の反射率(%) |          | 波長：650nmのレーザー光照射による反射膜の反射率(%) |          |    |
|----------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|----|
|          | In        | Sn  | Cr  | Co  | Ni  | Ag  | 成膜直後                          | 200時間経過後 | 成膜直後                          | 200時間経過後 |    |
| 本発明ターゲット | 1         | 0.5 | -   | 2   | -   | -   | 残部                            | 90       | 85                            | 95       | 89 |
|          | 2         | 3   | -   | -   | 3   | -   | 残部                            | 92       | 80                            | 98       | 87 |
|          | 3         | 7   | -   | -   | -   | 1   | 残部                            | 89       | 80                            | 95       | 90 |
|          | 4         | 10  | -   | 0.1 | -   | -   | 残部                            | 83       | 79                            | 94       | 89 |
|          | 5         | 15  | -   | -   | 0.1 | -   | 残部                            | 85       | 78                            | 98       | 87 |
|          | 6         | -   | 0.5 | 4   | -   | -   | 残部                            | 91       | 79                            | 97       | 86 |
|          | 7         | -   | 3   | -   | 3   | -   | 残部                            | 92       | 80                            | 97       | 92 |
|          | 8         | -   | 7   | -   | -   | 2   | 残部                            | 90       | 81                            | 96       | 86 |
|          | 9         | -   | 10  | 1   | -   | -   | 残部                            | 89       | 79                            | 95       | 88 |
|          | 10        | -   | 15  | -   | -   | 0.5 | 残部                            | 87       | 80                            | 98       | 91 |
|          | 11        | 0.5 | 7   | 1   | -   | -   | 残部                            | 85       | 77                            | 95       | 80 |
|          | 12        | 3   | 5   | -   | 2   | -   | 残部                            | 83       | 78                            | 94       | 87 |
|          | 13        | 7   | 3   | -   | -   | 3   | 残部                            | 80       | 80                            | 93       | 86 |
|          | 14        | 8   | 2   | -   | 1   | 1   | 残部                            | 90       | 81                            | 95       | 88 |
|          | 15        | 10  | 1   | 0.8 | 0.6 | -   | 残部                            | 90       | 80                            | 96       | 90 |

# 【0014】

【表2】

| 種別       |    | 成分組成(質量%) |      |     |     |     |     | 波長:405nmのレーザー光照射<br>による反射膜の反射率(%) |          | 波長:650nmのレーザー光照射<br>による反射膜の反射率(%) |          |
|----------|----|-----------|------|-----|-----|-----|-----|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
|          |    | In        | Sn   | Cr  | Co  | Ni  | Ag  | 成膜直後                              | 200時間経過後 | 成膜直後                              | 200時間経過後 |
| 本発明ターゲット | 16 | 6         | -    | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 残部  | 90                                | 79       | 96                                | 89       |
|          | 17 | -         | 7    | 3   | 1   | 1   | 残部  | 88                                | 80       | 94                                | 89       |
|          | 18 | -         | 5    | -   | 2   | 1   | 残部  | 90                                | 81       | 96                                | 87       |
|          | 19 | -         | 6    | 0.3 | -   | 1   | 残部  | 90                                | 82       | 94                                | 88       |
|          | 20 | 9         | -    | 0.3 | 1   | -   | 残部  | 89                                | 78       | 95                                | 92       |
|          | 21 | 0.5       | -    | -   | 0.5 | 3   | 残部  | 88                                | 80       | 94                                | 89       |
|          | 22 | 3         | -    | 2   | -   | 0.5 | 残部  | 90                                | 81       | 95                                | 88       |
|          | 23 | 7         | 3    | 0.5 | -   | 0.4 | 残部  | 90                                | 80       | 92                                | 89       |
| 比較       | 1  | -         | 0.4* | -   | -   | -   | 残部  | 90                                | 51       | 86                                | 65       |
|          | 2  | 0.4*      | -    | -   | -   | -   | 残部  | 91                                | 50       | 87                                | 65       |
|          | 3  | -         | 7    | .*  | .*  | .*  | 残部  | 85                                | 60       | 94                                | 78       |
|          | 4  | 7         | -    | .*  | .*  | .*  | 残部  | 85                                | 59       | 95                                | 77       |
|          | 5  | 18*       | -    | 1   | -   | -   | 残部  | 70                                | 65       | 85                                | 70       |
|          | 6  | 7         | -    | 6*  | -   | -   | 残部  | 70                                | 66       | 88                                | 79       |
| 従来       |    | -         | -    | -   | -   | -   | 100 | 90                                | 55       | 98                                | 75       |

\*印はこの発明の範囲から外れていることを示す。

【0015】表1～2に示される結果から、この発明の本発明ターゲット1～23を用いてスパッタリングを行うことにより得られた反射膜は、比較ターゲット1～6および従来ターゲットを用いてスパッタリングを行うことにより得られた反射膜に比べて反射率の低下が少ないところから、耐候性に優れていることがわかる。

【0016】

【発明の効果】上述のように、この発明の光記録媒体の反射膜形成用銀合金スパッタリングターゲットを用いて作製した反射膜は、従来の光記録媒体の反射膜形成用銀合金スパッタリングターゲットを用いて作製した反射膜に比べて、経時変化による反射率の低下が少なく、長期にわたって使用できる光記録媒体を製造することができ、メディア産業の発展に大いに貢献し得るものである。